



Caracterización de películas delgadas de AlN fabricadas por la técnica de erosión iónica II: propiedades ópticas y cálculos teóricos

MANUEL GARCÍA MÉNDEZ*, SANTOS MORALES RODRÍGUEZ**,
ROBERTO MACHORRO MEJÍA***, DONALD H. GALVÁN***

El nitruro de aluminio (AlN), un material que posee un amplio rango de aplicaciones en dispositivos electrónicos y optoelectrónicos,¹⁻⁶ tiene una alta conductividad térmica ($260 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$), un ancho prohibido directo ($E_g = 5.9\text{-}6.2 \text{ eV}$), alta dureza ($2 \times 10^3 \text{ kgf mm}^{-2}$), una temperatura de fusión alta (2400°C) y una alta velocidad acústica.¹⁻⁶ El AlN en película delgada policristalina se puede implementar como componente en circuitos de ultra alta integración (Ultra Large Scale Integrated Circuits), sensores ópticos en el ultravioleta y en dispositivos electroacústicos.⁷ El desempeño óptico de estos dispositivos depende directamente de la calidad que presenten las propiedades cristalinas y electrónicas de la película de AlN.^{3,4,8-10} Por otra parte, el nitruro de aluminio oxidado (AlNO) es un material muy estable en sus propiedades químicas y térmicas, puede utilizarse como película protectora dieléctrica o como componente en celdas solares.¹⁵ El AlN en película delgada tiene una gran afinidad con el oxígeno.¹¹ De esta manera, las propiedades electrónicas y

cristalográficas del AlN se pueden modificar significativamente al someterse a un proceso de oxidación.^{12,13}

En este artículo se presentan resultados de cálculos teóricos y de mediciones ópticas realizadas para un conjunto de películas delgadas de AlN. Las películas se fabricaron por medio de la técnica de erosión iónica reactiva (en inglés: reactive magnetron sputtering). Dado el formato de la revista CiENCiAUANL y la extensión del trabajo, los resultados se presentan divididos en dos partes: una por artículo. En el primer artículo se incluyeron el análisis de las propiedades cristalográficas (difracción de rayos X) y químicas (espectroscopia de rayos X, XPS)^a. Ambos artículos se complementan tanto en la parte introductoria como en las de antecedentes, resultados y conclusiones. Sin embargo, cada uno se redactó de tal manera que se pueda leer separadamente, sin pérdida de continuidad.

Procedimiento experimental

Depósito de las muestras^b

^a CiENCiAUANL Vol. XI, No. 3, julio - septiembre 2008.

^b La palabra «deposición» no existe como tal en el idioma español, aunque aparece como modismo en algunos diccionarios. La palabra «depósito», refiriéndose a material en fase vapor cubriendo un sustrato, es el término técnicamente aceptado en la terminología de física de superficies y vacío. [N de A.]

* Laboratorio de Nanociencias y Nanotecnología, FCFM-CIIDIT-UANL. km 10 nueva carretera al aeropuerto, 66600, Apodaca, N. L. mgarcia@fcfm.uanl.mx

** Posgrado en Ingeniería Física Industrial, FCFM-UANL.

*** Centro de Ciencias de la Materia Condensada de la UNAM, Ensenada, B.C.

Los depósitos se llevaron a cabo en una cámara de pirex conectada a un sistema de vacío que consiste en una bomba mecánica y una bomba turbomolecular (100 lt/seg de velocidad de bombeo). Dentro de la cámara se encuentra el magnetrón donde se coloca el blanco a erosionar. El portasustrato está ubicado 5 cm arriba del blanco. Entre el blanco y el sustrato se instala un obturador. A su vez, el portasustrato tiene instalado un calefactor donde la temperatura se mide con un termostato. El magnetrón está conectado a una fuente de DC; la fuente permite controlar el voltaje de entrada. Un dispositivo de salida permite medir el voltaje, la corriente y la potencia sobre el blanco. Una conexión en la cámara permite la entrada de gases de alta pureza (Ar , N_2 , O_2 , 99.999% de pureza). El flujo de gases se controla con rotámetros individuales. La presión dentro de la cámara se mide con un Pirani (desde 1 bar hasta 6.6×10^{-3} mbar) y un cátodo frío (desde 6.6×10^{-3} mbar hasta 1.33×10^{-6} mbar). La presión base, antes de introducir los gases e iniciar los depósitos, fue de 1.33×10^{-6} mbar.

Como material blanco se utilizó un disco de aluminio (2.54 cm de diámetro, 0.317 de espesor, 99.9% de pureza); como sustratos se utilizaron portaobjetos de vidrio. Los sustratos se sumergen previamente en acetona y se limpian con ultrasonido antes de colocarse en la cámara. Con el sustrato y el blanco dentro de la cámara se llega a un vacío de 1.33×10^{-6} mbar, antes de inyectar los gases e iniciar los depósitos. Dentro de la cámara se limpia el blanco con una preerosión de argón durante 20 min con el obturador colocado entre el blanco y el sustrato. Después de la limpieza se inyecta la mezcla de gases y se comienza el depósito. Para el crecimiento del AlN se inyectó una mezcla de gases de $\text{Ar}+\text{N}_2$. Para el crecimiento del AlNO se inyectó una mezcla de gases de $\text{Ar}+\text{N}_2+\text{O}_2$. El proceso se llevó a cabo a temperatura ambiente. Para tener condiciones estables de depósito y evitar un arqueo eléctrico en el magnetrón, se realizaron varias pruebas prelimi-

nares variando el voltaje y la presión parcial de gases.

Las condiciones experimentales utilizadas en el depósito de las películas se presentan en la tabla I.

Tabla I. Condiciones de depósito utilizadas para el crecimiento de las películas de AlN . El espesor de cada muestra se midió por elipsometría (ver tabla II).

Muestra	Tiempo de depósito (min)	Voltaje (Volts)	Potencia (Watts)	Presión ($\times 10^{-3}$ mbar)		
				P_{Ar}	$P_{\text{Ar}+\text{N}_2}$	$P_{\text{Ar}+\text{N}_2+\text{O}_2}$
1	10	300	150	9.3	12.5	*
2	15	300	120	9.5	12.2	*
3	15	300	60	9.4	10.3	11.9

Caracterización de muestras

Caracterización óptica

La función dieléctrica (ϵ) y el espesor (d) de las películas se midió con espectroscopia elipsométrica con un equipo Woollam. En esta técnica, la luz linealmente polarizada incide sobre la muestra. El elipsómetro entonces mide el cambio de amplitud (ψ) y fase (Δ) de la componente perpendicular (s) relativa a la componente paralela (p). En otras palabras, la elipsometría mide la respuesta de un material cuando luz polarizada incide sobre éste.

Los parámetros (ψ , Δ) se relacionan con el sustrato y la película a través de la relación

$$\rho = r_p / r_s = \tan \psi \exp(i \Delta),$$

donde « r_p » y « r_s » son los coeficientes de reflexión de Fresnel para luz polarizada en la dirección paralela y perpendicular al plano de incidencia, respectivamente (en este caso, el plano de incidencia es la superficie de la película).

Los datos experimentales y la modelación se comparan entre sí con el método de mínimos cuadrados, minimizando

$$\chi^2 = \sum [(\psi_m - \psi_e)^2 + (\Delta_m - \Delta_e)^2]$$

donde los índices m y e corresponden al modelaje y a los valores experimentales, respectivamente. El índice de refracción de cada muestra se calcula con la teoría de aproximación del medio efectivo.¹⁴ La medición de parámetros se repite para efectos de asegurar que las fluctuaciones representen una señal real y para descartar ruido. Entonces, las diferencias dependerán solamente de las condiciones experimentales de preparación de las muestras.

Tomando en cuenta las condiciones experimentales de depósito (baja presión y temperatura), las películas se encuentran en la zona baja de la región de Movchan-Demchishin.^{15,16} Esto es, el crecimiento esperado de las películas es columnar y con presencia de huecos (*voids*). De esta manera se ajustaron los parámetros con un modelo de película conformada por una capa de AlN + huecos. Y sobre ésta, una capa delgada de Al₂O₃ (dada la afinidad del AlN por oxidarse). La capa de vidrio (el sustrato) se caracterizó sin depósito para descartar el efecto del sustrato en las mediciones. Los datos ópticos del Al₂O₃ se obtuvieron de la referencia.¹⁷

En las mediciones, el índice de refracción se expresa a través de la ecuación de dispersión de Lorentz:

$$\varepsilon(E) = \varepsilon_{\infty} + \frac{A}{(E_0^2 - E^2) - iBE}$$

donde el parámetro A es la amplitud del oscilador, B es el ensanchamiento, *epsilon-infinitum* es el valor de la función para altas frecuencias, y E_0 es la localización central en energía del oscilador. En esta energía se encuentra la frecuencia de resonancia del material, esto es, el valor donde absorbe energía más eficientemente.¹⁸

El método del oscilador de Lorentz describe la interacción entre un átomo y radiación electromagnética. Este modelo se utiliza para simular la respuesta óptica del material, asumiendo que el centro de energía E_0 es un valor aproximado del ancho prohibido E_g del material.

Procedimiento computacional

Para efectuar los cálculos teóricos se utilizó el método de enlace fuerte (*tight-binding*)¹⁹ dentro del marco de Hückel extendido,²⁰ utilizando el software computacional YAeHMOP.²¹ El método de Hückel extendido es una aproximación semiempírica que resuelve la ecuación de Schrödinger para un sistema de electrones basado en el teorema variacional.²² La estructura propuesta fue la del AlN hexagonal. El AlN hexagonal pertenece al grupo espacial $6mm$ (tipo würtzita) con parámetros de red $a=3.11 \text{ \AA}$ y $c=4.97 \text{ \AA}$ (ver figura 1). El AlN se puede visualizar como una matriz de tetraedros distorsionados. En los tetraedros, cada aluminio (Al) está rodeado por cuatro átomos de nitrógeno (N). Los enlaces se pueden clasificar en dos tipos: el primero está formado por tres enlaces equivalentes $Al-N_x$ ($x=1,2,3$), donde los átomos de N están localizados en el mismo plano, normal a la dirección $[0001]$; el segundo tipo es el enlace $Al-N_0$, donde los átomos de Al y N₀ están alineados en dirección paralela a $[0001]$. Este último enlace es el más iónico y con menor energía de amarre que los otros tres.^{1,4,9}

Se ha reportado que durante el proceso de oxidación del AlN, el átomo de oxígeno (O) sustituye a un átomo de N en el enlace más débil ($Al-N_0$),

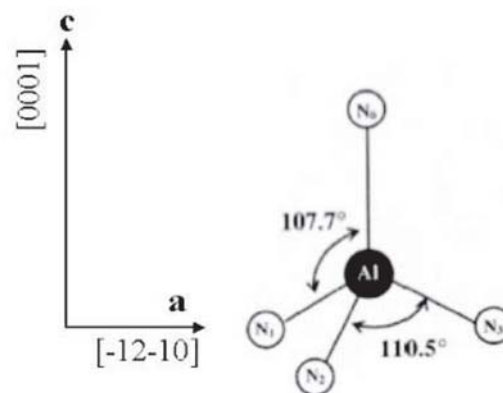


Fig. 1. Estructura tetraedral del AlN. El átomo de aluminio (Al) está rodeado por cuatro átomos de nitrógeno (N). El átomo de Al está localizado en $(2/3a, 1/3a, 1/2c)$, donde a y c son los parámetros de red. El enlace $Al-N_0$ está alineado en el eje c , a lo largo de la dirección $[0001]$.

donde el N desplazado puede ocupar un sitio intersticial en la red.¹

Para obtener un mejor ajuste de los cálculos teóricos se utilizaron parámetros experimentales en lugar de valores optimizados de los parámetros de red en la celda de Bravais. Se consideró un total de 16 electrones de valencia que corresponden a cuatro átomos de la celda unitaria del AlN .

En el cálculo de estructura de bandas se emplearon 51 puntos k dentro de la primera zona de Brillouin, y se integraron en el espacio recíproco. Se consideraron cuatro casos: (1) una estructura AlN hexagonal (sin oxígeno), (2) se sustituyó un átomo de N por otro de O en el enlace AlN_0 (sustitución), (3) se colocó a un átomo de O en el sitio intersticial dentro del tetraedro AlN_0 (intercalación), (4) y se colocó un átomo de O en la superficie de una estructura de AlN (superficial).

De la estructura de bandas se obtiene el valor teórico del ancho prohibido para cada uno de los cuatro casos mencionados.

Resultados y discusión

Propiedades ópticas

La variación del índice de refracción real (n) en función de la energía (eV) para las tres muestras se presenta en la figura 2. En la tabla II se incluyen los parámetros obtenidos de las medidas elipsométricas

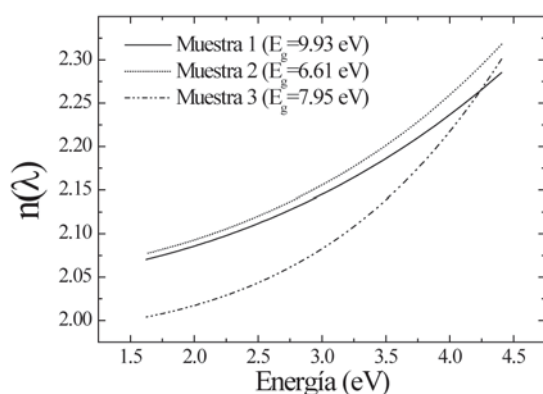


Figura 2. Variación del índice de refracción (n) vs. energía (eV).

Tabla II. Parámetros obtenidos a partir de las mediciones elipsométricas. Las condiciones experimentales de fabricación se incluyen en la tabla I.

Muestra	A	B	Espesor (Å)	E_g (eV)
1	444.37	2.5171	1540	9.9
2	79.237	0.78916	2882	6.6
3	170.79	0.98289	2061	7.9

Las muestras 1 y 2 se depositaron en condiciones similares de mezcla de gases (ver tabla I) y con una variación en el tiempo de depósito. Esta diferencia en el tiempo de depósito produjo también una diferencia en espesor, según las estimaciones ópticas. En la muestra 3 se introdujo oxígeno durante el depósito y una presión total similar a la de la muestra 2. La diferencia de espesores entre estas muestras se puede explicar considerando la potencia entregada por el magnetrón durante el depósito (120 W para la muestra 2, 60 W para la muestra 3). Una menor potencia equivale a una disminución en la tasa de depósito y en consecuencia, del espesor final de la película. La pérdida en la potencia puede atribuirse a la oxidación/nitruración del blanco. En este caso, se forma una capa de óxido que actúa como barrera electrostática para los iones de Ar^+ que inciden en el blanco cuando tiene lugar la erosión iónica.

En la tabla II también se pueden observar diferencias en el valor estimado del ancho prohibido. El ancho prohibido $E_g = 9.9$ eV de la muestra 1 no corresponde al valor reportado para AlN hexagonal. En este caso, la rugosidad de la muestra y el poco espesor (es la más delgada de las tres) no contribuyen para que el equipo detecte una señal significativa proveniente del depósito.

El ancho prohibido $E_g = 6.6$ eV calculado para la muestra 2 corresponde aproximadamente al valor que se reporta para películas policristalinas de AlN hexagonal.²⁴⁻²⁶ Para la muestra 3, el valor del ancho prohibido $E_g = 7.9$ eV es mayor al reportado para películas policristalinas de AlN . Para el crecimiento de esta muestra se introdujo oxígeno durante el proceso de depósito. El contenido de oxígeno en la película puede ser el factor que influye en el ensanchamiento de E_g .

Este resultado se explica más adelante sustentado por los cálculos teóricos.

En la figura 2, el índice de refracción de la muestra 1, muestra 2 y muestra 3 (a 533 nm, 2.3 eV) tiene un valor de $n=2.10$, $n=2.11$ y $n=2.0$, respectivamente. Para el índice de refracción de películas policristalinas de AlN depositadas por erosión iónica, ya sea por DC o RF, se ha reportado un amplio rango de valores, que van desde $n=1.7$ [24], $n=1.9$ [24,27,28], hasta $n=2.1$ [27,28]. Esta fluctuación en el valor del índice de refracción se atribuye a diferencias en la densidad de la película, que a su vez presenta variaciones según los parámetros experimentales utilizados durante el proceso de depósito.²⁸ Los valores reportados en la bibliografía consultada para películas policristalinas de AlN cubren nuestros resultados.

Cálculos teóricos

En la tabla III se despliegan los cálculos de E_g para (1) AlN hexagonal, (2) $\text{AlN}_{(1-x)}\text{O}_x$ por sustitución de N por O, (3) $\text{AlN}_{(1-x)}\text{O}_x$ con oxígeno en sitio intersticial. Los valores de energía se reportan en electrón volts (eV). Para cada caso se incluye la posición de la energía de Fermi, E_F , (última fila). El valor calculado de E_g para la estructura hexagonal fue de 7.2 eV. Este resultado es ligeramente mayor al reportado de 6.2 eV. Hay que tomar en cuenta que en este método de cálculo no se considera el efecto espín-órbita. Por este motivo, algunas bandas se pueden desdoblar hacia arriba o hacia abajo en energía. Sin embargo, el método de Hückel es simple, eficiente en tiempo de horas máquina y provee información de la

estructura electrónica de un material con valores muy cercanos a los reportados en datos experimentales.

En la tabla III se observa que cuando se añade oxígeno a la red, el valor del ancho prohibido se modifica notoriamente: 1.3 eV para AlN con oxígeno en el intersticio y de 0.82 eV con oxígeno que sustituye al nitrógeno. En términos de comportamiento electrónico, el sistema pasa de ser casi aislante a semiconductor (de 7.2 a 1.3 eV) y de semiconductor a casi metal (de 1.3 a 0.8 eV). De esta manera, con el oxígeno es posible reposicionar el nivel de Fermi y modificar las propiedades electrónicas del nitruro de aluminio cuando éste pasa de estado puro a estado oxidado.

Este cambio en propiedades electrónicas se puede explicar con base en las diferencias entre el radio iónico del nitrógeno ($r_N=0.01\text{-}0.02\text{ nm}$) y del oxígeno ($r_O=0.140\text{ nm}$).²⁹ Comparando estos valores, se observa que r_O es casi 10 veces mayor que r_N . En términos de estructura esto implica que el oxígeno puede expandir a la red cristalina y modificar el parámetro de red. Un cambio en la distancia entre átomos modificará la interacción electrónica, aunado a que el oxígeno le añade un electrón extra (de valencia) al sistema.

Comparación experimento vs. teoría

Los cálculos teóricos predicen un cambio muy notorio en el ancho prohibido cuando se introduce el oxígeno en la red. Los cálculos no concuerdan con los resultados experimentales, considerando que el ancho prohibido del AlN al oxidarse no se modificó tal como lo predicen los cálculos. Para ahondar más en la interpretación de los resultados experimentales, se realizó un cálculo teórico adicional. Para este cálculo se mantuvo la red, colocando los átomos en el sitio original de AlN hexagonal y se añadieron átomos de oxígeno a nivel superficie. En este caso, el ancho prohibido arrojó el valor de $E_g=6.31\text{ eV}$. Este valor es ligeramente menor al calculado para el caso de AlN hexagonal ($E_g=7.2\text{ eV}$). Esto indica que cuando el

Tabla III. Valores calculados del ancho prohibido (directo/indirecto) para (1) AlN hexagonal, (2) $\text{AlN}_{(1-x)}\text{O}_x$ por sustitución de N por O, (3) $\text{AlN}_{(1-x)}\text{O}_x$ con oxígeno en sitio intersticial.

Ancho prohibido (eV)	(1) AlN hexagonal		(2) Sustitución de N por O		(3) O en sitio intersticial		
	AlN		Al N _(1-x) O _x		Al N _(1-x) O _(x)		
	Directo	Indirecto	Directo	Indirecto	Directo		
	M	Γ	H	Γ	L	M	K
$E_{g\text{-directo}}$	7.2		0.82		1.3	0.40	0.67
$E_{g\text{-indirecto}}$		8.2		1.19			
E_F	-13.32		-7.18		-9.51		

oxígeno no forma parte de la estructura cristalina del AlN , se espera que no ocurra un cambio notorio en el valor del ancho prohibido.

En términos de los resultados experimentales, el oxígeno sólo formaría enlaces con el aluminio. La estructura electrónica no se modificaría mucho. En cuanto a la estructura cristalina, el oxígeno induciría defectos en el crecimiento de la película de AlN durante el proceso de depósito, tal como se observa en la muestra 3.³⁰ Se recomienda al lector consultar la primera parte de este trabajo, donde se expone con más detalle la parte estructural^c. En términos energéticos, es más probable formar Al_2O_3 en una reacción en fase gaseosa, partiendo de $Al+(3/2)O_2$, que de AlN partiendo de $Al+(1/2)N$, porque en este caso $\Delta G (Al_2O_3) = -1480 \text{ KJ/mol}$, mientras que $\Delta G (AlN) = -253 \text{ KJ/mol}$.³¹

Se fabricó un conjunto de películas delgadas de AlN por la técnica de erosión iónica reactiva. Las películas se analizaron por espectroscopia elipsométrica. Se realizaron cálculos teóricos con el método de Hückel para explicar el comportamiento electrónico del AlN tipo würtzita en estado puro y oxidado. Se obtuvieron las siguientes conclusiones:

El índice de refracción de las muestras corresponde a películas policristalinas de AlN .

Los cálculos teóricos muestran que cuando el oxígeno se enlaza al AlN a nivel superficie, no se espera un cambio notorio en el valor del ancho prohibido.

El oxígeno modifica la estructura electrónica del sistema.

Resumen

Con la técnica de erosión iónica reactiva se fabricó un conjunto de películas delgadas de nitruro de aluminio (AlN) a temperatura ambiente. Con espectroscopia elipsométrica se midieron los parámetros δ , ψ , (D) y el índice de refracción (n)

en función de la energía. Con estos parámetros ópticos se obtiene un estimado del ancho prohibido (E_g) con el modelo del oscilador simple de Lorentz. Asimismo, se realizaron cálculos teóricos de densidad de estados (DOS) y estructura de bandas. De la estructura de bandas se obtiene el valor teórico del ancho prohibido. Se efectúa una comparación entre cálculos teóricos y resultados experimentales.

Palabras clave: DOS, Elipsometría, Películas delgadas de AlN , Erosión iónica reactiva.

Abstract

A set of AlN and oxidized AlN thin-films were prepared by reactive magnetron sputtering at room temperature. Spectroscopic ellipsometry was used to characterize the optical properties of the resulting films. The ellipsometric parameters (ψ, D) and the real refractive index (n) as a function of energy were obtained. With these optical measurements, a model of Lorentz single-oscillator was employed to estimate the optical band gap (E_g). Calculation of density of states (DOS) and band structure were performed to obtain a theoretical band gap. Theoretical calculations are compared with the experimental results.

Keywords: DOS, Ellipsometry, AlN thin-films, Reactive sputtering.

Agradecimientos

Al Paicyt-UANL, por su apoyo financiero para la realización de este estudio.

Referencias

1. J. Chaudhuri, L. Nyakiti, R.G. Lee, Z. Gu, J.H. Edgar, J.G. Wen, Mater Charac 58 (2006) 8-9: 672-679 pp.
2. J. Olivares, S. González-Castilla, M. Clement,

^c CiENCiAUANL Vol. XI, No. 3, julio - septiembre, 2008.

- A. Sanz-Hervás, L. Vergara, J. Sangrador, E. Iborra, *Diam Relat Mater* 16 (2007) 4-7: 1421-1424 pp.
3. J.P. Kar, G. Bose, S. Tuli, *Vacuum* 81 (2006): 494-498 p.
4. K.H. Chiu, J.H. Chen, H.R. Chen, R.S. Huang, *Thin Solid Films* 515 (2007) 11: 4819-4825 pp.
5. K. Jang, K. Lee, J. Kim, S. Hwang, J. Lee, S.K. Dhungel, S. Jung, J. Yi, *Mat Sci Semicon Proc* 9 (2006): 1137-1141 pp.
6. G.M. Prinz, A. Ladenburger, M. Feneberg, M. Schirra, S.B. Thapa, M. Bickermann, B.M. Epelbaum, F. Scholz, K. Thonke, R. Sauer, *Superlattices Microst* 40 (2006): 513-518 pp.
7. T.P. Drüsedau, T. Neubert, A.N. Panckow, *Surf Coat Tech*, 163-164(2003): 164-168 pp.
8. V.M. Pantojas, W. Otaño-Rivera, J.N. Caraballo, *Thin Solid Films* 492 (2005): 118-123 pp.
9. J.X. Zhang, H. Cheng, Y.Z. Chen, A. Uddin, S. Yuan, S.J. Geng, S. Zhang, *Surf Coat Tech* 198 (2005): 68-73 pp.
10. A.S. Gudovskikh, J. Álvarez, J.P. Kleider, V.P. Afanasjev, V.V. Luchinin, A.P. Sazanov, E.I. Terukov, *Sensors Actuators A-Phys* 113 (2004): 355-359 pp.
11. V.A. Lavrenko, J. Desmaison, A.D. Panasyuk, M. Deismaison-Brut, *J. Eur. Ceram. Soc.* 23 (2003) 357
12. G.A. Slack, L.J. Schowalter, D. Moreli, J.A. Freitas Jr., *J Crys Growth* 246 (2002) 287.
13. F. Ansart, H. Ganda, R. Saporte, J.P. Traverse, *Thin Solid Films* 260 (1995) 38.
14. J.A. Woollam Co, *Ellipsometry Handbook and WVASE32TM program*. 2000.
15. R.F. Bunsha, "Deposition technologies for films and coatings", Noyes Ed., Norwich, USA, 1982.
16. J. A. Thornton, *JVST*, 11 (1974) 4:666 pp.
17. S. Loughin, R.H. French, in (Ed.), "Handbook of Optical Constants of Solids III, Academic Press, 1998, p. 373.
18. Ch. Kittel, "Introduction to Solid State Physics", John Wiley & Sons, 7a edición, 2005. Capítulo 14, p. 393. ISBN 0-471-41526-X
19. M.H. Whangbo and R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 6093 (1978).
20. R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* 39, 1397 (1963).
21. G. A. Landrum. The YAeHMOP package is freely available on the WWW at <http://overlap.chem.Cornell.edu:8080/yaehmop.html>
22. D. H. Galván, *J. Mater. Sci. Lett.* 17, 805 (1998).
23. Powder Diffraction File, JCPDS International Centre for Diffraction Data, ICDD, Newtown Square, PA, 1998.
24. A.S. Gudovskikh, J. Álvarez, J.P. Kleider, V.P. Afanasjev, V.V. Luchinin, A.P. Sazanov, E.I. Terukov, *Sensor Actuat-A Phys* 113 (2004): 355-359 pp.
25. J.H. Scofield, *Journal Electron Spectros* 8 (1976): 129-137 pp.
26. J.M. Khoshman, M. E. Kordesch, *J non-Cryst Solids* 351 (2005): 3334-3340 pp.
27. Y.Z. You, D. Kim, *Thin Solid Films* 515 (2007): 2860-2863 pp.
28. S. Venkataraj, D. Severin, R. Drese, F. Koerfer, M. Wutting, *Thin Solid Films* 502 (2006): 235-239 p.
29. William D. Callister, Jr, "Materials Science and Engineering: an Introduction". 6a edición, Wiley & Sons, 2006. ISBN: 0471736961.
30. B.H. Hwang, Ch.S. Chen, H.Y. Lu, T.Ch. Hsu, *Mat Sci and Eng A* 325 (2002): 380-388 pp.
31. Brien V, Pigeat P. *J Cryst Growth* 2007; 299: 189.

Recibido: 11 de julio de 2008

Aceptado: 11 de agosto de 2008